

文章编号:1671-6833(2005)04-0044-04

环己烷、环己烯及氯代环己烷混合物的分离

周彩荣,王海峰,高玉国,郝红英,李秋红

(郑州大学化工学院,河南 郑州 450002)

摘要:为了将多元混合物中的氯代环己烷等分离提纯,采用两步精馏的方法.先将混合液进行常压间歇精馏,蒸去大部分环己烷,环己烯以及少量的杂质,精馏完毕,将塔釜液抽滤,可得产品,视产品纯度再减压精馏塔釜液,直接将氯代环己烷蒸馏出来.考察了精馏过程中的影响因素:压强、回流比、加热量、全回流开工时间.采用变回流比操作,塔顶得到较佳的实验条件为:加热电压 160 V,全回流 30 min,变回流比 4.5~3~1.5.提纯氯代环己烷的操作条件:真空度为 0.068~0.072 MPa,纯度达到 99.06%.

关键词:氯代环己烷;环己烷;环己烯;间歇精馏

中图分类号:TQ 231

文献标识码:A

0 引言

环己烯和环己烷是常用的化工原料,都是重要的有机溶剂,具有较高的使用价值.由苯催化脱氢制备环己烯的工艺过程中副产环己烷,由于环己烷和环己烯的沸点相差较小,分离有一定的困难,造成了一部分环己烯损失.工程上为了回收利用这部分环己烯,往往采用氯代的化学合成方法,使环己烯转化生成氯代环己烷.氯代环己烷是合成医药和农药重要的中间体,可作为农药三环锡的原料,也可用于聚氨酯发泡催化剂 N,N-二甲氨基环己胺、橡胶促进剂、防锈剂等的合成.由于纯环己烯、环己烷和氯代环己烷的价格要比上述混合物的价格高得多,所以对该混合物的分离提纯研究就显得非常必要.本文针对环己烯、环己烷和氯代环己烷的化学特性,采用两步精馏的方法将多元混合物中的氯代环己烷分离提纯^[1~3].

1 实验材料及方法

1.1 原材料

环己烯、环己烷和氯代环己烷混合物来自于新乡市华瑞精细化工有限公司.

1.2 分析方法

1.2.1 分析设备及分析计算

采用气相色谱分析法^[6,7].科创 GC 9800 型气

相色谱仪, FID 检测, HW-2000 型色谱工作站(惠普上海分析仪器有限公司).色谱条件:色谱柱,毛细管柱 OV-17;进样量, 0.05 μ L;柱箱温度, 80 $^{\circ}$ C;气化温度, 230 $^{\circ}$ C;柱前压, 0.015 MPa;检测温度, 220 $^{\circ}$ C;尾气, 0.04 MPa.数据处理采用校正因子法.

以氯代环己烷的获取量作为衡量精馏效果的技术指标.常压精馏氯代环己烷的收率定义为: y_1

$= \frac{W_{1x}}{F_1} \times 100\%$;减压精馏氯代环己烷的收率定义

为: $y_2 = \frac{D_{2x}}{F_2} \times 100\%$.式中: y 表示氯代环己烷的

收率; x 表示氯代环己烷的质量百分浓度; F 表示间歇精馏的投料量, g; W 表示精馏结束时塔釜量, g; D 表示精馏结束时塔顶量, g;下标 1 表示常压精馏,下标 2 表示减压精馏.

1.2.2 校正系数的测定^[8]

配制不同浓度的苯与环己烷的混合物 4 份.以苯为标准物,计算环己烷相对于苯的校正因子.取所有校正因子的平均值,作为环己烷的平均校正因子,并作为模板.

同上,配制不同浓度的苯与氯代环己烷的混合物 5 份.以苯为标准物,计算氯代环己烷相对于苯的校正因子;求氯代环己烷的平均校正因子,作为模板.环己烷与氯代环己烷的校正系数见表 1 和表 2,并对氯代环己烷实际浓度与分析计算浓度的进行比较,见表 3.

收稿日期:2005-07-10;修订日期:2005-10-12

基金项目:河南省自然科学基金资助项目(0211020800)

作者简介:周彩荣(1958-),女,江苏沐阳人,郑州大学教授,博士,主要从事精细有机合成和化工基础工程数据方面的研究

表 1 环己烷校正系数的分析结果

Tab .1 Analytical result of the correction coefficient for cyclohexane on gas chromatogram

序号	苯/g	环己烷/g	环己烷含量/%	校正系数	平均校正系数
1	0.424 9	0.319 4	42.94	1.354	1.319
2	0.243 8	0.385 7	61.27	1.397	
3	0.432 4	0.221 2	34.91	1.285	
4	0.525 9	0.615 7	23.96	1.239	

表 2 氯代环己烷校正系数的分析结果

Tab .2 Analytical result of the correction coefficient for chlorocyclohexane on gas chromatogram

序号	苯/g	氯代环己烷/g	氯代环己烷含量/%	校正系数	平均校正系数
1	0.616 7	1.249 9	66.96	1.412	1.934
2	1.022 2	0.756 8	42.54	1.399	
3	0.592 1	0.306 1	34.08	1.641	
4	1.142 0	0.051 8	4.34	2.792	
5	0.693 9	0.424 8	37.97	2.427	

表 3 氯代环己烷实际浓度与分析计算浓度的比较

Tab .3 Actual concentration in contrast to analytical concentration for chlorocyclohexane

序号	标准浓度/(g·L ⁻¹)	计算浓度/(g·L ⁻¹)	相对误差/%	序号	标准浓度/(g·L ⁻¹)	计算浓度/(g·L ⁻¹)	相对误差/%
1	10.16	10.22	0.590 6	8	26.00	25.81	0.730 8
2	12.00	12.02	0.166 7	9	28.10	29.14	3.701 0
3	14.10	14.29	1.348 0	10	30.10	30.75	2.159 0
4	16.10	16.73	3.913 0	11	32.10	32.89	2.461 0
5	18.10	18.98	4.862 0	12	34.10	34.3	0.586 5
6	20.10	20.77	3.333 2	13	36.20	36.66	1.271 0
7	22.10	22.44	1.538 2				

由以上分析结果可见,氯代环己烷实际浓度与分析计算浓度的相比较,其结果吻合较好.故在试验分析条件下,环己烷、氯代环己烷的校正系数分别为 1.319 和 1.934.

1.3 精馏装置

全自动温控间歇精馏塔(郑州二七化工制冷技术研究所生产),精馏柱采用内径为 30mm 的玻璃柱,柱长 1 500 mm,保温良好,内装陶瓷拉西环填料,填料高度为 1 400 mm.塔釜用 1 000 mL 的两口烧瓶,用封闭式电炉加热,另加一数字显示调压器,塔顶用自来水冷却.

1.4 理论塔板数的确定

精馏柱首先用甲醇全回流洗柱,再用真空泵抽出柱内残存的甲醇.然后用推荐的标准测试物—正庚烷和苯的混合物,进行测定.常压下全回流 2~3h 后,截取部分前馏分弃去,继续全回流,每隔 1h,取柱顶馏分测其组成(用气相色谱完成).当相邻两次测得组成不变时,则认为测试混合物在柱内已分布平衡,这时同时截取塔顶塔釜样测定 20℃ 下的组成,对照苯—正庚烷系统的分离级数—浓度曲线,求得该填料柱的理论板数^[9].实验结果为 7 块(含塔釜).

2 实验结果与讨论

2.1 精馏方法的确定

考虑到环己烯、环己烷和氯代环己烷三元混合物中环己烯、环己烷的沸点相近,采用精馏塔分离方法分离提纯时,分两步进行:首先,常压精馏从塔顶馏出大部分环己烯和环己烷;然后将几次塔釜液合在一起进行减压精馏,从而得到纯度较高的氯代环己烷,达到分离提纯的目的.

2.2 常压精馏工艺条件的考察

用天平称取一定量的原料液,放入三口烧瓶,开始加热精馏.实验初,用约 100 V 的电压加热,五分钟后调到实验设定的电压加热.全回流一定时间后,取样分析一下此时塔顶成份含量.然后设定一定的回流比精馏,同一釜的样品一般采用变回流比操作,即随着操作的进行回流比逐渐变小,取不同温度段的塔顶采集液称重、分析.直到塔顶温度基本恒定不变.冷却后分析塔釜液成份含量.

常压精馏考察以下因素:全回流时间、回流比、加热量.其结果见表 4.

由常压精馏试验结果来看,由于是采用变回流比操作,数据处理困难,只能直观分析出较佳实验条件:加热电压 160 V,全回流 30 min,变回流比 4.5~3~1.5.

2.3 减压精馏工艺条件的考察

取一定质量的常压精馏塔釜液,进行减压精馏.精馏过程中采用恒回流比操作,操作过程同上,真空度为 0.068~0.072 MPa,塔顶温度 110℃.

减压精馏原料液中氯代环己烷的含量见表 5, 其 试验结果见表 5.

表 4 常压精馏试验结果
Tab · 4 The experi mental result of rectification at at msphere

序号	加热电 压/V	全回流 时间/h	回流后塔 顶浓度/%	回流 比	对应质 量/g	对应浓 度/%	加料 量/g	操作时 间/h	塔釜质 量/g	塔釜浓 度/%
1	160	0.5	36.60	1.5	95.0	66.45	648.5	9.0	146.9	94.06
				1.5	90.0	82.67				
				1.5	110.0	89.20				
				1.5	127.1	87.81				
2	160	1	69.63	3	173.5	75.58	592.0	9.8	139.0	97.42
				2	108.0	88.47				
				2	125.5	87.25				
3	160	2	78.15	4.5	161.0	85.01	592.0	11.3	185.8	91.23
				3	182.0	91.17				
4	155	1	65.51	4.5	100.5	80.26	608.0	9.8	190.5	96.88
				3	195.0	82.27				
5	155	2	87.00	1.5	155.5	84.51	587.0	9.6	201.0	87.32
				1.5	111.5	80.55				
6	155	0.5	62.33	3	185.0	72.06	543.5	8.0	179.0	89.95
				1.5	91.5	75.91				

说明:常压精馏原料液中氯代环己烷的质量百分数为 87.33%(wt %),表中浓度和收率均指氯代环己烷的浓度和收率.

表 5 减压精馏结果
Tab · 5 The experi mental result of rectification at reduce pressure

试验号	回流比	投料量/g	投料浓度/%	操作时间/h	塔顶量/g	塔顶浓度/%	塔釜量/g	塔釜浓度%	收率/%
1	0.5	558.0	94.38	7.00	364.5	98.43	152	85.98	68.13
2	0.8	604.0	89.59	8.50	475.5	99.06	103	77.81	86.76
3	1.2	635.5	86.10	7.13	511.3	95.87	113	65.09	89.59

说明:表中浓度和收率均指氯代环己烷的浓度和收率.

减压精馏为单因素考察,理论上应该是回流比大了塔顶纯度较高,但是,3 号的实验塔顶浓度反而低了,原因可能为:一是投料量浓度低于前两次;二是精馏操作时间过长,把部分高沸点杂质蒸到了塔顶.在以上提纯氯代环己烷的操作条件下,氯代环己烷的纯度可达到 99%以上.

3 结论

- (1) 采用变回流比操作,塔顶得到环己烷较佳实验条件为:加热电压 160 V,全回流 30 min,变回流比 4.5~3~1.5.
- (2) 提纯氯代环己烷的操作条件:真空度为 0.068~0.072 MPa,塔顶温度 110℃,其纯度达到 99.06%.
- (3) 得到了适合于检测环己烯,环己烷,氯代环己烷混合液的色谱方法,并优化得到了具体检测条件.

参考文献:

[1] 余国琮,杨志才,白 鹏,等.分批蒸馏优化策略与微机控制的研究(I) 分批蒸馏的优化策略[J] .化工学报,1989,3(3) :271~279.

[2] 白 鹏,张 健,姜 志,等.间歇精馏新型操作方式的研究进展[J] .化学工业与工程,2000,(4) :226~245.

[3] HASEBE Shinji ,NODA Masaru ,IORI Hashimoto .Opti mal operation policy for multi effect batch distillation system [J] .Computers Chem Engng ,1997,21(S 1) :221~226.

[4] GEORGE A .MESKI ,MANFRED M .Design and operation of a batch distillation column with a middle vessel [J] .Computers Chem Engng ,1995,19(S) :597~602.

[5] 杨志才,莫志民,余国琮.同时改变压强与回流比的间歇精馏过程[J] .石油化工,1987,16(4) :281~287.

[6] 强黎明,周彩荣,蒋登高,等.反式-1,2-环己二醇合成工艺中甲酸回收的研究[J] .郑州大学学报(工学版),2004,25(1) :60~62.

[7] 周彩荣,郝红英,强黎明,等.1,2-环己二醇的分离

与提纯. 郑州大学学报(工学版), 2004, 25(3): 6~8.

北京: 化学工业出版社, 1988.

[8] KRELL E(德国). 实验室蒸馏指南[M]. 陈甘棠, 译.

Separation on Mixture of Chlorocyclohexane ,Cyclohexane and Cyclohexene

ZHOU Cai -rong , WANG Hai -feng , GAO Yu -guo , HAO Hong -ying , LI Qu -hong

(Schod of Chemical Engineering ,Zhengzhou University ,Zhengzhou 450002,China)

Abstract : This experi ment mainly ai ms at separation and purification of chlorocyclohexane ,confirms opti mal techno -logic conditions and obtains upper product .Firstly the mixture is separated by means of batch fractionating to get rid of most of cyclohexane cyclohexene and a few impurify ,and we review influence factor of rectify process :tempera -ture ,reflux ratia ,heating total reflux hour and so on .After rectifying filter solution of the bottom to obtain the prod -uct .In the process the goal is to remove cyclohexane ,cyclohexene and a few impurify .In addition , we also research the analysis method of chlorocyclohexane and correction factor .Influence factors of the two processes are reviewed ,which include temperature ,reflux ratio ,total reflux time and vacuum pressure .For the first process which obtain rough chlorohexane the opti mal operation conditions are as follows :the heating voltage is 160 V ,total reflux time is 30 min and the reflux ratio is 4.5~3~1.5 .For the next process to produce high purity chlorohexane the vacuum pressure is 0.068~0.072 MPa .The purity of chlorohexane is 99.06% .

Key words : chlorocyclohexane ; cyclohexane ; cyclohexene ; batch fractionating

(上接第 8 页)

Experi ment and Analysis of New Style Compound Structure Under the Vertical Load for Multilayer Residential Buildings

WANG Xin -ling , ZHANG Hai -dong

(Schod of Civil Engineering , Zhengzhou University ,Zhengzhou 450002,China)

Abstract : Based on the experi ment of a new compound structure for multi -story residence under vertical loads ,the stress and cracks and deflection of a compound structure model are studied .The test result indicates that a six -sto -ry compound structure with the sections of beams and columns being 250 mm×250 mm and the section of braces be -ing 120 mm×120 mm and loading area being 4.2 m×4.2 m satisfied the code requests of cracks and deflection and capacity in a way of vertical loads combination .The collapsing mechanism of the structure under vertical loads belongs to “beams ’ plastic hinges mechanism” .This paper suggests that the ratio of height and span of the beam be 1/14~1/10.

Key words : compound structure ; experi mental study ; plastic hinge ; new style residential building